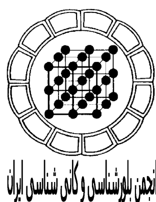
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی‌ام، شمارهٔ اول، بهار ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۲۹ تا ۴۲



زمین‌شناسی و کانی‌شناسی کانسار آلونیت هفت‌صندوق (شمال‌غرب تاکستان): با نگرشی بر ظرفیت برداشت آلومینا و پتاس از آن

مجید قاسمی سیانی*[1]، بهروز کریمی شهرکی[2]

۱ - گروه زمین شیمی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، ایران

۲ - مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۲/۱۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۴/۱۴)

چکیده: کانسار آلونیت هفت‌صندوق در شمال‌غرب تاکستان (۶۰ کیلومتر قزوین) واقع بوده و بخشی از ذخیره بزرگ آلونیت تایکند در ایران است. بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شناسی صحرایی نشان داد که یک منطقه‌بندی در پهنه‌های دگرسانی کانسار هفت‌صندوق و پیرامون آن شامل بخش‌های سیلیسی در مرکز و بخش‌های کوارتز-آلونیتی (کوارتز آلونیت)، کائولینیتی و پروپیلیتی به سمت بیرون وجود دارد. کوارتز و آلونیت کانی‌های مهم آلونیت کوارتزیت هستند. شناسایی پهنه‌های دگرسانی اسید-سولفات می‌تواند برای پی جویی کانسارهای فراگرمایی-پورفیری تشکیل شده همراه با فعالیت ماگمایی سنوزوئیک در ایران مفید باشد. آلونیت ذخیره‌ای برای جایگزینی منابع پتاسیم و آلومینا در نظر گرفته شده و قدم اصلی در استخراج پتاسیم و آلومینا تجزیه آلونیت است. از این رو در این پژوهش تجزیه آلونیت به روش گرماسنجی افتراقی (DTA)، گرما وزن سنجی (TGA) و پراش پرتوی ایکس (XRD) بررسی شد. منحنی DTA آلونیت سه قله گرماگیر در دماهای ۵۴۶، ۷۸۷٫۹ و ۱۱۹۵٫۴ درجه سانتیگراد و یک قله گرمازا در دمای ۷۳۷٫۲ درجه سانتیگراد نشان داد. قله گرماگیر نخست نشان‌دهنده از دست دادن آب و تشکیل آلونیت آبزدایی شده، $KAl_3O_3(SO_4)_2$، است. قله گرمازای دوم مربوط به تشکیل شکل بلوری جدید سولفات آلومینیوم پتاسیم، $KAl(SO_4)_2$، است. قله گرماگیر سوم به گوگردزدایی گسترده و تشکیل یک شکل سولفات آلومینیوم پتاسیم پایه، $KAlO.SO_4$، نسبت داده می‌شود. قله گرماگیر چهارم نیز نشان‌دهنده تشکیل اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) و لوسیت ($KAlSi_2O_6$) است.

واژه‌های کلیدی: *کانی‌شناسی؛ آلونیت؛ آلومینا؛ فرآوری؛ هفت صندوق.*

مقدمه

آلونیت با ترکیب $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ دارای ۱۱٫۳۷ درصد K_2O، ۳۶٫۹۲ درصد Al_2O_3، ۱۳٫۰۵ درصد H_2O و ۳۸٫۶۶ درصد SO_3 است و تا اواخر قرن گذشته برای تهیه زاج و سولفات آلومینیوم استفاده می‌شد [۲،۱]. در طبیعت، سدیم می‌تواند جانشین پتاسیم شود و در صورتی‌که نسبت اتمی سدیم به پتاسیم برابر با یک یا بزرگتر باشد، کانی را ناترو آلونیت و زمانی که این نسبت بیش از ۳ باشد، آن را آلونیت سدیمی می‌نامند [۳، ۴]. در حال حاضر، آلونیت برای تولید آلومین مورد توجه است. از آنجا که آلومین منبع با ارزشی برای آلومینیوم است، آلونیت را می‌توان کانسار آلومینیوم بشمار آورد [۵]. کود پتاس و اسید سولفوریک از دیگر فراورده‌های فرعی آلونیت برآمده از فرآوری آن هستند [۶].

آلونیت در محیط‌های متنوع زمین‌شناسی چون محیط‌های دگرگونی، آذرین و رسوبی تشکیل شده است [۷]. آلونیت به صورت رگه‌ای و توده‌ای همراه با کانسارهای فراگرمایی-پورفیری (به ویژه نوع سولفیدشدگی بالا) می‌تواند در میزبان سنگ‌های آتشفشانی و نفوذی تشکیل شود [۷]. به‌عبارتی، مهمترین منبع آلونیت بر پایه جانشینی و دگرسانی اسید سولفات در سنگ‌های آتشفشانی بوده که به‌صورت توده‌ای و

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۸۹۲۹۹۴۷، پست الکترونیکی: m.ghasemi@khu.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.3.7]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.29]

عدسی تشکیل شده‌اند. همچنین، آلونیت یا ناتروآلونیت گرهکی در سنگ‌های رسوبی چون شیل، شیست‌های میکادار و لایه‌های رسی یافت می‌شود. تبخیری‌ها و دریاچه‌های شور از دیگر منابع مهم برای آلونیت محسوب می‌شوند [۸].

کانسار هفت‌صندوق در نزدیکی روستای هفت صندوق به فاصله ۲۴ کیلومتری شمال‌غرب تاکستان واقع بوده و بخشی از ذخیره بزرگ آلونیت تاکند است. ذخیره آلونیت تاکند در ایالت فلززایی طارم-هشتجین مهمترین ذخیره آلونیت ایران است. اکنون در صنعت آلومینیم جهان، مهمترین منبع برای تأمین آلومینیوم ذخایر بوکسیت هستند. یکی از روش‌های بازیابی پتاسیم و آلومینا از آلونیت تجزیه گرمایی و در پی آن فروشویی اب فلزکاری است [۸]. در روش‌های آب فلز کاری، نخست آلونیت با عملیات تکلیس به نمک پتاسیم محلول (K_2SO_4) و نمک‌های آلومینا تبدیل شده و با فروشویی و پالایش، عنصر پتاسیم از نمک‌های آلومینا جداسازی می‌شود [۸]. چنان که بیان شد، آلونیت برای تولید آلومینا و کود پتاس به ویژه در کشورهایی که ذخایر بوکسیت و همچنین منابع نمک‌های پتاسیم محلول ندارند، ارزشمند است. روش‌های مختلف برای برداشت آلومینا و پتاس از آلونیت ارائه شده است که هر یک معایب و مزایایی دارد. در حال حاضر در کشورهای دیگر روش-های جدیدی نیز برای برداشت این دو فراورده مهم بکار می‌رود [۹]. با توجه به منابع محدود پتاس محلول و بوکسیت در ایران در این پژوهش، بررسی‌های کانی‌شناسی کانسار آلونیت هفت صندوق برای تعیین آثار گرمایی و چگونگی تشکیل آلومینا و پتاس از آلونیت انجام شد. تکلیس و بررسی رفتار گرمایی آلونیت، در اصل با دی‌هیدروکسیل زدایی و گوگرد زدایی صورت گرفت.

ایالت فلززایی طارم-هشتجین و آلونیت‌زایی در آن

آلونیت در سنگ‌های آتشفشانی دانه‌ریز یا دانه درشت‌تر نیمه-آتشفشانی و یا در سنگ‌های نفوذی کم‌عمق بر اثر دگرسانی اسید-سولفات تشکیل می‌شود. ذخیره‌های بسیاری از آلونیت در نقاط مختلف ایران و اغلب بر محوری با راستای شمال‌غرب-جنوب‌شرق از تاکستان قزوین تا مرز ایران و جمهوری‌های آذربایجان و ارمنستان گزارش شده است [۱۰]. مناطق عمده‌ی تمرکز آلونیت در شمال شرق زنجان، غرب منجیل، پیرامون مشکین شهر، اهر و شرق جلفا گزارش شده است [۱۰، ۱۱]. بهترین و بزرگترین انباشته‌های آلونیت ایران در ایالت فلززایی طارم-هشتجین و کمربند ماگمایی اهر-ارسباران واقع هستند. بعلت فراوانی ماده آلونیت در ایران، فقط عیارهای بیش از ۳۰ درصد و متوسط ۳۵ تا ۴۵ درصد آن بعنوان ماده‌ی معدنی قابل برداشت در نظر گرفته می‌شوند. از کانسارهای مهم در این پهنه می‌توان به کانسارهای بزرگ تاکند، زاجکان، زاج‌کندی، یوزباشی‌چای، زایلیک (قلندر)، مشکین‌شهر، سیردان و حسن-آباد اشاره کرد [۱۰]. ایالت فلززایی طارم-هشتجین در البرز غربی به‌دلیل دارا بودن منابع متعدد از کانی‌سازی فراگرمایی همراه با سنگ‌های آتشفشانی-نفوذی یکی از مناطق مهم آلونیت‌زایی ایران است [۱۲]. ایالت فلززایی طارم-هشتجین از پویاترین مناطق ماگمایی ایران در دوره ائوسن-الیگوسن محسوب می‌شود. پهنه‌های دگرسانی مهم در طارم و همچنین هشتجین تشکیل شده‌اند که بخشی از این دگرسانی‌ها از نوع دگرسانی اسید سولفات هستند. شدت دگرسانی در این ایالت چنان شدید بوده که از آن به‌عنوان پهنه دگرسانی محور تاکستان-جلفا یاد شده است [۱۳].

فعالیت ماگمایی ائوسن پسین و الیگوسن سبب افزایش درجه زمین‌گرمایی در منطقه طارم-هشتجین شده و توده‌های خطی سینیتی و گرانیتی را در عمق کم تزریق نموده است. در اثر این فرآیند، محلول‌های گرمابی دربردارنده مقادیر بالای یون سولفات، دگرسانی گسترده‌ای را ایجاد کرده‌اند. پهنه‌های برشی منطقه به عنوان مجرایی برای عبور محلول‌های گرمابی عمل کرده، به طوری‌که در اثر واکنش این محلول‌ها با سنگ‌های آتشفشانی، استوک‌ها و دایک‌های نفوذی پورفیری سبب پیدایش و گسترش پهنه‌های دگرسان شده‌اند (شکل ۱ الف). این پهنه‌های دگرسان در بخش‌های مختلف از نظر ترکیبی مشابه بوده و شامل دو نوع دگرسانی اسید سولفاتی-درونزاد (شامل پهنه‌های سیلیسی، آلونیتی، آرژیلی پیشرفته، سرسیتی و پروپیلیتی) و اسید سولفاتی- برونزاد (با حضور کانی‌هایی از جمله ژاروسیت، آلونیت، کائولینیت، لیمونیت، گوتیت، هماتیت، سولفور طبیعی و سنگ گچ) هستند [۱۴]. حاج علیلو [۱۵] پنج پهنه بزرگ دگرسانی کجل-شمس آباد، مندجین، گاو-کمر، نیمه هیل و جیزوان را شناسایی کرد. در هریک از این پهنه‌های دگرسان، هفت پهنه دگرسانی سریسیتی، آرژیلی پیشرفته، آرژیلی حدواسط، گرایزنی، پروپیلیتی، آلونیتی و سیلیسی تشخیص داده شده است [۱۵]. پهنه آرژیلی پیشرفته (دگرسانی اسید-سولفات) در ایالت فلززایی طارم-هشتجین گسترش بیشتری دارد و شامل کانی‌های آلونیت، ژاروسیت، ناتروژاروسیت و کائولینیت است (شکل ۱ ب). پژوهش‌هایی پیرامون برخی از کانسارهای آلونیت و کائولینیت تشکیل شده در شمال غرب ایران انجام شده است [۱۶-۱۸]. کانسار هفت صندوق در منطقه طارم از ایالت فلززایی طارم-هشتجین واقع بوده که در این پژوهش، زمین‌شناسی و کانی‌شناسی آن بررسی شده است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.3.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.29]



شکل ۱ الف) پهنه‌های برشی که به‌عنوان مجرایی برای عبور محلول‌های گرمابی عمل کرده اند و ب) گستردگی پهنه‌های دگرسانی اسید-سولفات در ایالت فلززایی طارم-هشتجین.

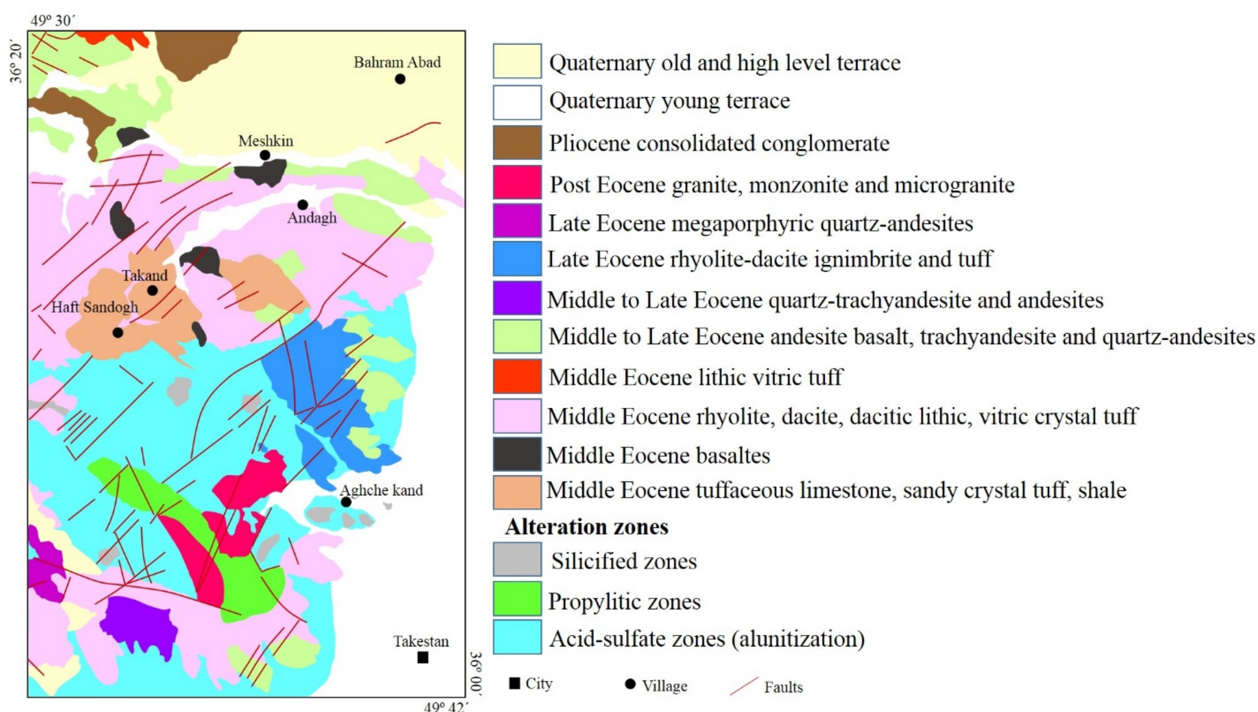
روش بررسی

بررسی‌های سنگ نگاری برای ۲۰ مقطع نازک از پهنه‌های آلونیتی کانسار آلونیت هفت‌صندوق و همچنین ۵ مقطع نازک از بخش‌های با دگرسانی کمتر و سنگ‌های آتشفشانی بدون دگرسانی در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران با میکروسکوپ نوری- بازتابی زایس مدل Axioplan 2 انجام شد. برای کانی‌شناسی کانسنگ آلونیت کانسار هفت‌صندوق، نمونه‌ای از پهنه آلونیتی تا اندازه کوچکتر از ۶۰ میکرون پودر گردید و با پراش سنج پرتوی ایکس (XRD) فیلیپس مدل Xpert-pro با پرتوی ایکس Co Kα با طول موج 1.789010Å و ولتاژ و شدت جریان ۴۰ kV و ۳۵ mA و همچنین با طیف سنج فلئورسانس پرتوی ایکس (XRF) در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران آزمایش شدند. به منظور بررسی رفتار گرمایی گرماسنجی احتراقی (DTA) و گرماوزن سنجی (TGA) نیز با دستگاه Netzsch STA 409PC در آن مرکز انجام شد. تجزیی گرمایی نمونه‌ها (DTA/TGA) از دمای اتاق تا ۱۲۰۰ $^{\circ}$C با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه بر ۷۰ میلی‌گرم نمونه انجام شد. آزمایش DTA/TGA در محیط گازی هوای معمولی انجام شد و آلومینا بعنوان ماده مرجع استفاده گردید. به منظور بررسی تغییرات فازی، نمونه‌ها در دماهای مختلف به مدت یک ساعت در کوره گرمادهی شده و سپس با طیف‌سنج XRD شناسایی گردیدند.

زمین‌شناسی صحرایی

از نظر زمین‌شناسی، منطقه مورد بررسی از واحدهای آتشفشانی و آذرآواری تشکیل شده و ترکیب عمده آنها بازالت، ریولیت، داسیت، آندزیت، تراکی‌آندزیت، آندزیت بازالت و کوارتز آندزیت‌های پورفیری همراه با توف‌های بلوری و شیشه‌ای با ترکیب حدواسط تا اسیدی است [۱۹] (شکل ۲). گسترده‌ترین واحد زمین‌شناسی از داسیت، ریولیت و توف بلوری شیشه‌ای تشکیل شده است. در گستره کانسار آلونیت هفت صندوق، اغلب واحدهای آندزیتی و ریولیت-داسیت با بافت پورفیری (درشت‌بلورهای پلاژیوکلاز و کوارتز خلیجی در یک زمینه شیشه‌ای و ریزبلور) و جریانی همراه با توف ریولیتی با بافت پورفیری آواری رخنمون دارند آنها به‌عنوان سنگ اولیه کانسار آلونیت هفت‌صندوق محسوب می‌شوند که در اثر محلول‌های گرمابی دگرسان شده و پهنه آلونیتی را تشکیل داده‌اند (شکل ۳). رخنمون‌هایی از واحدهای میکروگرانیتی، گرانیتی و مونزونیتی با بافت پورفیری، ریزدانه‌ای در نزدیکی آقچه‌کند دیده شده که به احتمال بسیار خاستگاه محلول‌های گرمابی بوده و باعث دگرسانی گسترده اسید-سولفات (آلونیت) در تاکند و آقچه‌کند شده است (شکل ۲). در نزدیکی کانسار هفت‌صندوق واحد مونزونیت پورفیری رخنمون دارد که کانی-شناسی آن شامل پلاژیوکلاز (با فراوانی ۴۰ تا ۴۵ درصد)، فلدسپار قلیایی (با فراوانی ۴۰ تا ۴۵ درصد) و کوارتز (۴ تا ۶ درصد) است. بیوتیت و آمفیبول کانی‌های مافیک و زیرکن و اسفن کانی‌های فرعی تشکیل دهنده مونزونیت پورفیری هستند.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.3.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.29]



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی ساده شده پهنه‌های دگرسانی و واحدهای سنگی در ارتباط با آن (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ تاکستان [۱۹]).



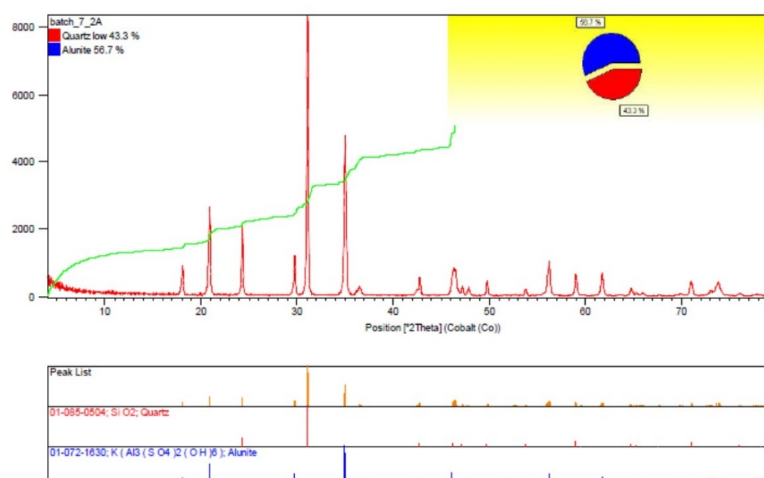
شکل ۳ نفوذ توده نفوذی با ترکیب مونزونیت پورفیری در واحدهای آتشفشانی با ترکیب عمده داسیت-ریولیت (سمت چپ تصویر)، و آندزیتی و توفی پیرامون واحد داسیتی-ریولیتی (در شکل دیده نمی‌شود). تصویر میکروسکوپی از واحدهای برداشت شده در گوشه شکل نشان داده شده است. (Afs: فلدسپار قلیایی، Pl :پلاژیوکلاز، Am: آمفیبول، Qtz: کوارتز و Alu: آلونیت).

سنگ‌نگاری پهنه‌های آلونیت‌زایی در کانسار هفت صندوق

پهنه‌های دگرسانی در منطقه شامل پهنه‌های دگرسانی پروپیلیتی (اپیدوتی‌شدن)، اسید-سولفات (آرژیلی و آلونیت) و سیلیسی‌شدن بوده که مطابق با منطقه‌بندی در کانسارهای آلونیت در این ناحیه هستند [۱۰]. در نزدیکی کانسار آلونیت هفت صندوق، کانسار فراگرمایی نیکوئیه تشکیل شده که نشان دهنده حجم بالای فعالیت‌های گرمابی و کانی‌سازی در ارتباط با این پهنه‌های دگرسانی است [۲۰، ۲۱]. پهنه آلونیتی هفت-صندوق دارای روند کلی شمال‌غربی- جنوب‌شرقی موازی با روند ساختاری در ایالت فلززایی طارم-هشتجین است. گسل-هایی با راستای کلی شمال‌غرب-جنوب‌شرق تقریباً موازی روند کلی کانسار در بخش شمالی کانسار باعث بالا آمدن توده کانسار شده‌اند. از نظر زمین‌شناسی، کانسار هفت‌صندوق به دو قطعه شرقی و غربی تقسیم می‌شود که در مرز بین آن‌ها یک قطعه کائولینیتی و توف اسیدی قرار دارد. پهنه آلونیتی در واحدهای اسیدی ریولیتی-داسیت از گسترش بیشتری نسبت به واحدهای آندزیتی برخوردار است.

پهنه دگرسانی آلونیتی منطقه‌بندی نشان می‌دهد و شامل سه بخش سیلیسی، کوارتز-آلونیت و کائولینیتی است. بخش-های سیلیسی با کانی‌های شاخص کوارتز و کلسدونی همراه با کائولینیت در ارتفاع‌های و بخش‌های بالایی قطعه غربی هفت-صندوق تشکیل شده است. بخش آلونیت-کوارتز که گسترده-ترین بخش پهنه دگرسانی بوده شامل کوارتز، آلونیت همراه با مقادیر فرعی کائولینیت، دایکیت و هماتیت است. بخش آلونیت-کوارتز زیر بخش سیلیسی تشکیل شده و دارای ساخت برشی آذرآواری است. عیار آلونیت از ۴۰ تا ۶۳ درصد متغیر بوده و میانگین آن در این بخش ۴۸ درصد است. براساس مقادیر بالای کوارتز همراه با آلونیت، می‌توان این بخش را کوارتز آلونیت نیز نامید. شکل ۴ بخش آلونیت-کوارتز همراه با مقدار آلونیت و کوارتز در آن را نشان می‌دهد. مرز بین بخش-های کوارتز-آلونیت و سیلیسی به‌صورت تدریجی است. بخش کائولینیت در پایین کانسار به ویژه مرز بین قطعه‌های شرقی و غربی قرار دارد. در بخش کائولینیتی، کائولینیت به‌صورت ذرات ریزدانه در متن سنگ‌های آلونیتی و سیلیسی منتشر شده و بخش عمده کائولن درون درزه‌ها و شکستگی‌ها دیده شده است. در مقیاس ناحیه‌ای، این بخش‌ها توسط دگرسانی پروپیلیتی در بر گرفته شده‌اند که بیشتر در واحدهای آندزیتی رخ داده است. به سمت ارتفاع‌ها، کوارتز غالب شده و بخش سیلیسی را تشکیل داده است (شکل ۵).





شکل ۴ بخش کوارتز-آلونیتی در دهانه تونل A که براساس طیف پراش پرتو ایکس، نمونه برداشت شده از این قسمت دارای ۵۶٫۷ درصد آلونیت و ۴۳٫۷ درصد کوارتز است.



شکل ۵ نمایی باز از کانسار هفت صندوق با بخش‌های داسیتی-ریولیتی آلونیتی‌شده با شدت‌های مختلف و واحدهای آندزیت پروپیلیتی‌شده در آن. به سمت ارتفاع ها و بخش‌های سیلیسی، مقدار کوارتز بتدریج افزایش یافته و آلونیت کاهش می‌یابد.

در بخش کوارتز-آلونیت (کوارتز آلونیت)، کوارتز و آلونیت مهمترین و اصلی‌ترین کانی‌های تشکیل دهنده نمونه‌ها هستند. فراوانی تقریبی کوارتز ۳۰ تا ۶۰ درصد و آلونیت ۴۰ تا ۶۳ درصدی است. مقادیر جزئی کانی‌های کدر (هم به صورت کانی‌های پراکنده و هم آغشتگی‌های اکسید و هیدرواکسید آهن) و کانی‌های رسی همراه با کوارتز و آلونیت وجود دارند (شکل‌های ۶ الف و ب). کوارتز و آلونیت ریزبلور هستند و اغلب همیافت با هم دیده می‌شوند. همیافتی کوارتز و آلونیت به چنان شدید است که در خردایش کانسنگ تا اندازه ۷۵ میکرون نیز کوارتز و آلونیت با هم دیده می‌شوند (شکل ۶ پ) و جدایشی بین آنها رخ نداده است. گاهی شکستگی‌های سنگ میزبان با آلونیت پر شده است (شکل ۶ الف). در بخش‌های نزدیک به پهنه سیلیسی، مقدار آلونیت کاهش یافته درحالی‌که فراوانی کوارتز افزایش نشان داده است (شکل ۶ ت).

آبزدایی و گوگردزایی آلونیت کانسار هفت‌صندوق

برای بررسی رفتار گرمایی کانسنگ آلونیت، یک نمونه آلونیت با ترکیب شیمیایی ۴۴٫۳۸ درصد SiO_2، ۱٫۴۸ درصد Na_2O، ۲۱٫۲۳ درصد Al_2O_3 ، ۳٫۶۶ درصد K_2O و ۲۰٫۵۵ درصد SO_3، با مقدار تقریبی ۵۶٫۳ درصد آلونیت و ۴۳٫۷ درصد کوارتز انتخاب شد. نتایج DTA نمونه نشان داد که در اثر گرمادهی با نرخ ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه، یک قله اصلی گرماگیر در دمای ۵۴۶ درجه سانتیگراد، یک قله گرمازا در ۷۳۷٫۲ درجه سانتیگراد، دو قله گرماگیر در ۷۸۷٫۹ و ۱۱۹۵٫۴ درجه سانتیگراد رخ داده است (شکل ۷). این نتایج با نمودار DTA/TG از یک آلونیت خالص که تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، شامل دو واکنش گرماگیر و یک واکنش گرمازاست [۲۲] همخوانی دارد. منحنی‌های تجزیه گرمایی نشان می‌دهند که در گستره‌ی ۶۴۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد در آلونیت کاهش وزن رخ می‌دهد که مربوط به از دست دادن شش مولکول آب و آبزدایی شدن آلونیت براساس رابطه زیر است [۲۲]:

$$2[KAl_3(OH)_6(SO_4)_2] \rightarrow 2[KAl_3O_3(SO_4)_2] + 6H_2O \quad (۱)$$

پس از از دست دادن آب و آبزدایی شدن، یک واکنش گرمازا در گستره ۷۵۰-۷۲۰ درجه سانتیگراد تنها در نمودار DTA دیده می شود. تاکنون تحلیل دقیقی برای این واکنش گزارش نشده است؛ احتمال بسیار انرژی آزاد شده صرف شکستن پیوندها در سولفات پایه شده که منجر به شکل بلوری جدید گردیده و اکسید آلومینیوم طی واکنش زیر آزاد شده است.

$$2[KAl_3O_3(SO_4)_2] \rightarrow 2[KAl(SO_4)_2] + 2Al_2O_3 \quad (۲)$$

بطور همزمان با این آرایش ساختاری جدید، گوگرددار شدن (سولفوریزاسیون) سولفات دوتایی آلومینیوم و پتاسیم نیز شروع شده که بر اساس آن سه مولکول آب تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد خارج می‌شود. گوگرددار شدن فراتر از این دما ادامه

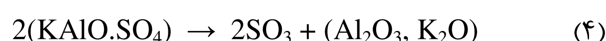
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.3.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.29]

یافته و حتی تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نیز کامل نمی‌شود. از این رو، تشخیص این که کدام مرحله از گوگردزدار شدن آلونیت حد وسط است بر پایه منحنی تجزیه گرمایی مشکل است. در بخش اول، یک گوگرددار شدگی گسترده در گستره دمایی نزدیک رخ داده که با یک قله گرماگیر درمنحنی DTA مشخص می شود؛ طی آن، حدود دو مولکول SO_3 حذف شده و سپس با یک گوگرددار شدگی جزئی ادامه یافته است. این مرحله میانی را (۸۰۰-۶۴۰ ^{o}C) می‌توان با واکنش زیر توضیح داد که یک سولفات آلومینیوم و پتاسیم پایه تشکیل می‌شوند:



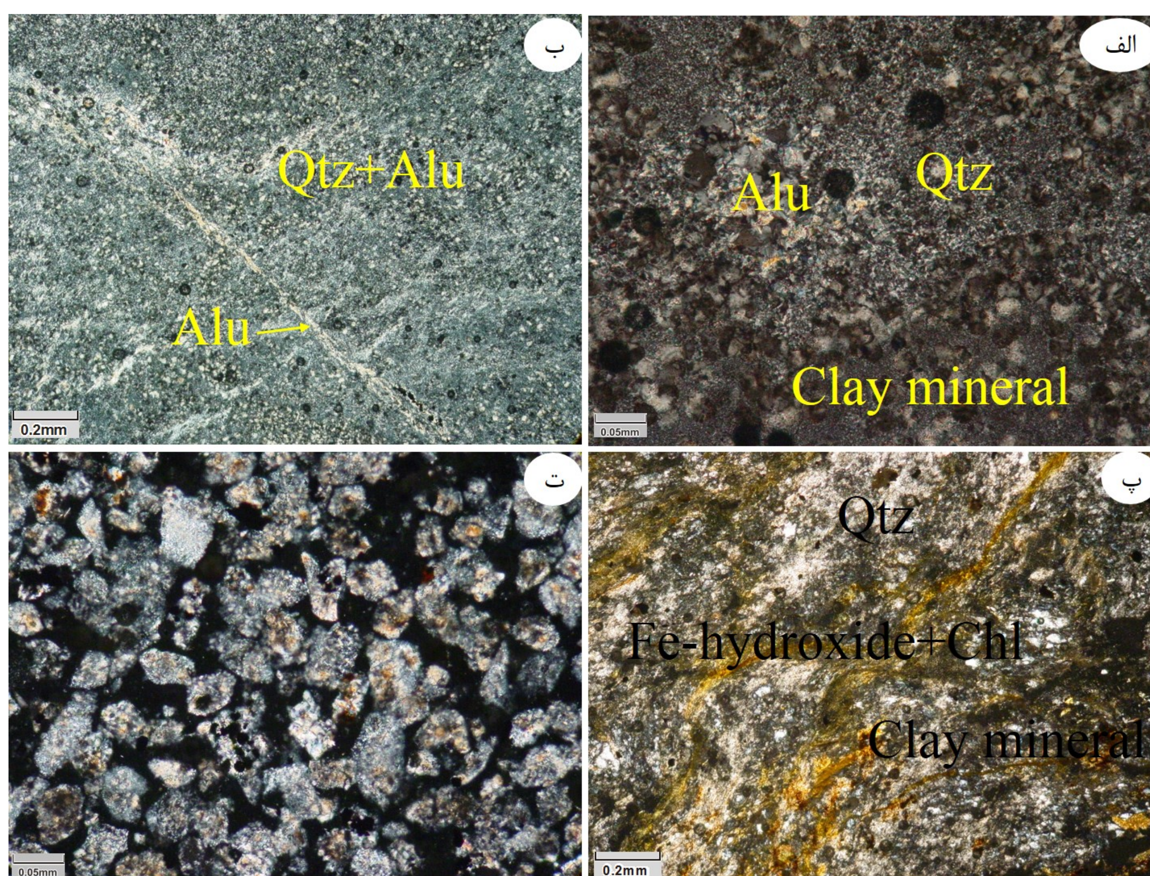
$$2[KAl(SO_4)_2] \rightarrow 2(KAlO.SO_4) + 2SO_3 \qquad (۳)$$

پس از این گوگردزدارشدگی گسترده، در دمای بیش از ۸۰۰ ^{o}C واکنش زیر که منجر به تشکیل Al_2O_3 و K_2O می‌شود، باید رخ دهد:

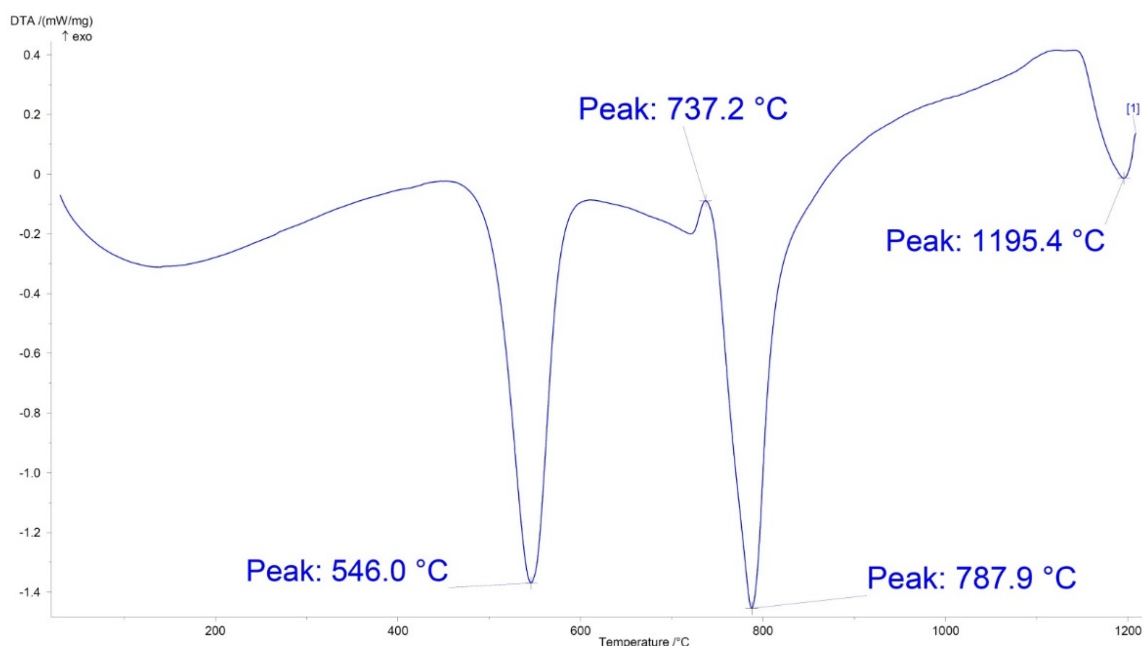


$$2(KAlO.SO_4) \rightarrow 2SO_3 + (Al_2O_3, K_2O) \qquad (۴)$$

اما در باقیمانده تجزیه، در عمل K_2O خالص وجود ندارد. بررسی‌های کانی‌شناسی نشان داد که آلونیت با کوارتز وکانی-های رسی همراه بوده و در نتیجه، K_2O بدست آمده با SiO_2 و Al_2O_3 همراه است که منجر به تشکیل آلومینوسیلیکات‌هایی چون $K_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ می‌شود. حضور ناخالصی کوارتز همراه با آلونیت روند تجزیه را تغییر داده و باعث تشکیل فازهای جدیدی شده است. این در حالی است که آلونیت خالص سرانجام بهK_2O تبدیل می‌شود. براساس ترکیب شیمیایی نمونه‌های آلونیت هفت صندوق، سدیم جانشین پتاسیم در ساختار آلونیت شده است. جانشینی سدیم با پتاسیم با یافته‌های تجزیه شیمیایی به روش ریزپردازش الکترونی نیز تایید شد (نتایج منتشر نشده است). با این حال، وجود ناخاصی‌هایی چون سدیم در نمونه منجر به تشکیل فاز آفتیتالیت شده، $NaK_3(SO_4)_2$، است.

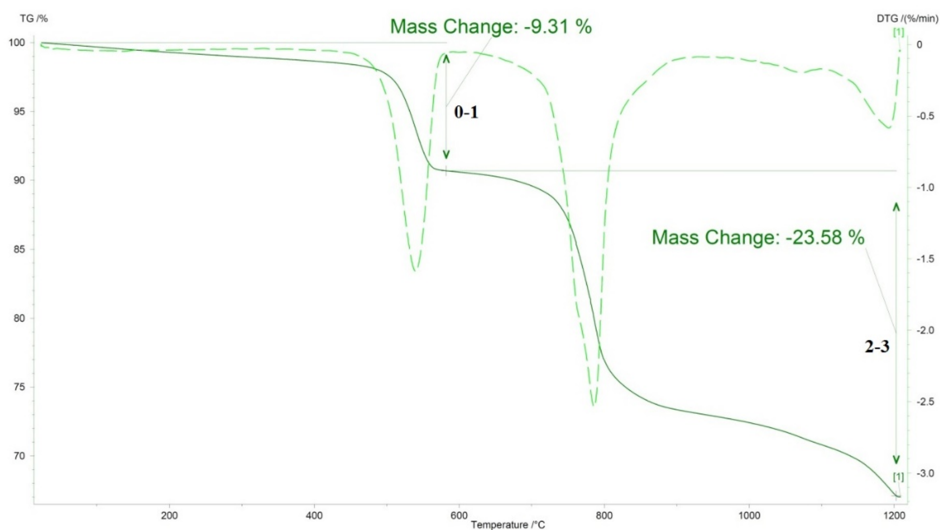


شکل ۶ الف) آلونیت کوارتزیت شامل کوارتز و آلونیت همراه با رگه‌های آلونیت، ب) کوارتز و آلونیت که کانی‌های اصلی بخش آلونیتی‌شده هستند، پ) افزایش مقدار کوارتز و کانی‌های رسی به سمت بخش سیلیسی، ت) خردایش کانسنگ تا ۷۵ میکرون که کوارتز و آلونیت همیافت هستند. (Chl: کلریت، Qtz: کوارتز و Alu: آلونیت).

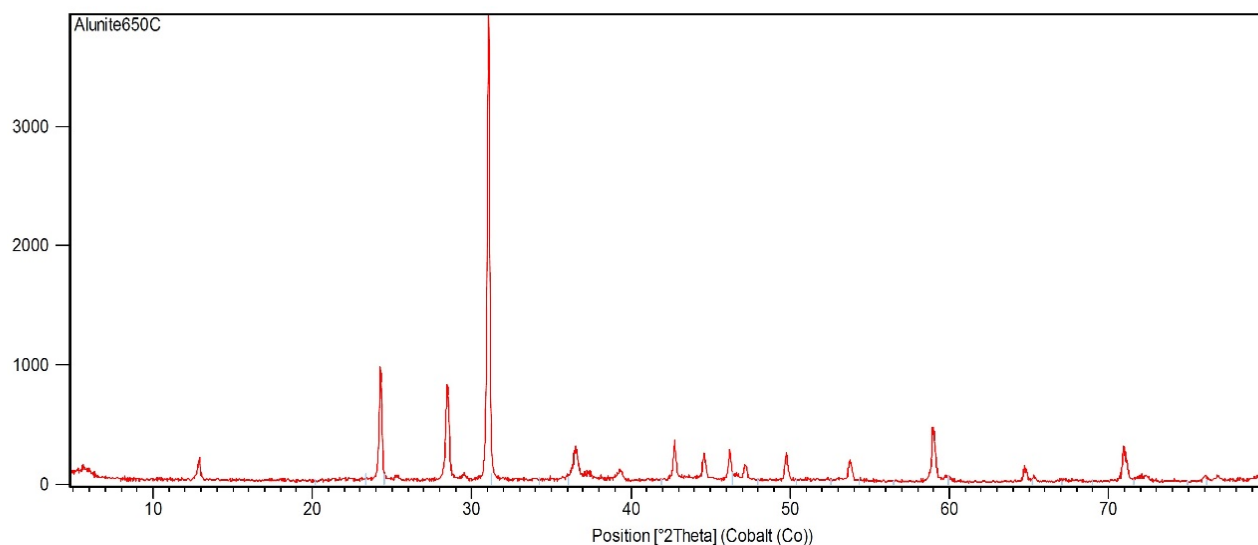


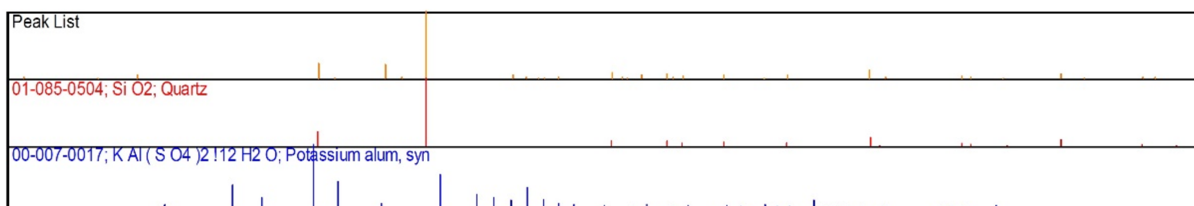
شکل ۷ نمودار گرماسنجی احتراقی (DTA) نمونه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه که نشان دهنده سه قله گرماگیر و یک قله گرمازاست.

در نمودار گرما وزن سنجی (TGA) نمونه، دو مرحله قابل تشخیص است (شکل ۸). در مرحله ۱-۰، آب جذب شده و نیز گروه OH کل شبکه حذف شده که حدود ۹ درصد افت وزن رخ داده است و در مرحله ۳-۲ نیز، گوگرددار شدگی و خروج گاز SO_3 رخ داده که حدود ۲۴ درصد افت وزن دیده شده است. برای اطمینان از درستی واکنش‌های که انجام شده، در پایان هر یک آزمایش پراش‌سنجی اشعه ایکس بر نمونه انجام شد. برای این منظور، بر اساس نمودار تجزیه گرمایی، دماهای ۶۵۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شدند که با اطمینان که واکنش هر مرحله در این دماها به پایان رسیده باشد. سپس نمونه در کوره لنتون آلمان تا این دماها با نرخ ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه و ماندگاری در کوره به مدت ۲ ساعت گرمادهی شد پس از هر مرحله، طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها تهیه شد (شکل‌های ۹ تا ۱۱) که با نتایج DTA همخوانی دارد.

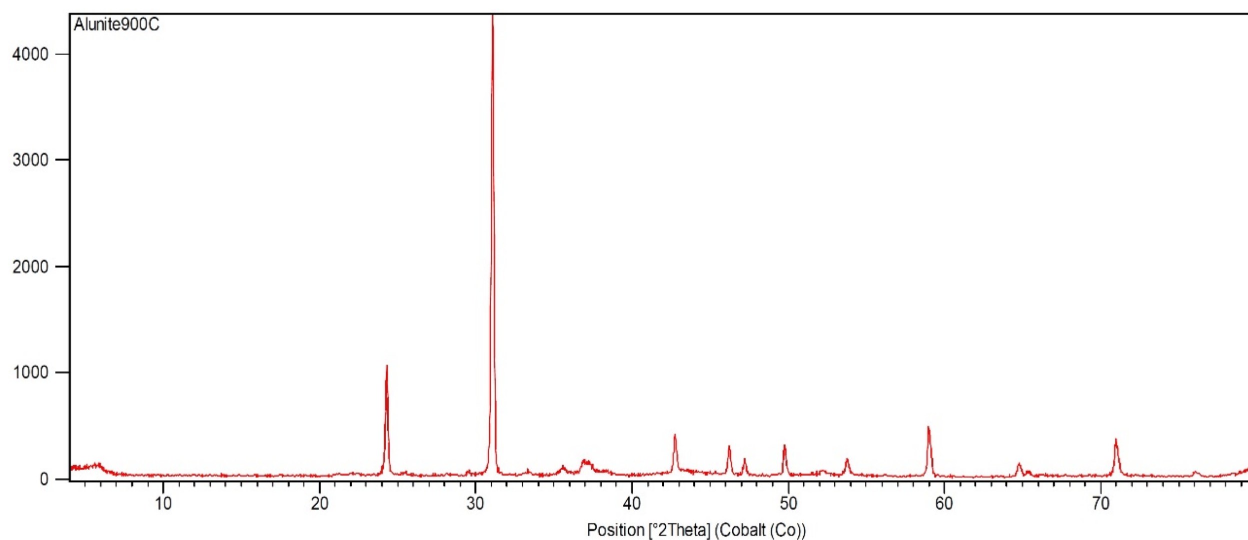


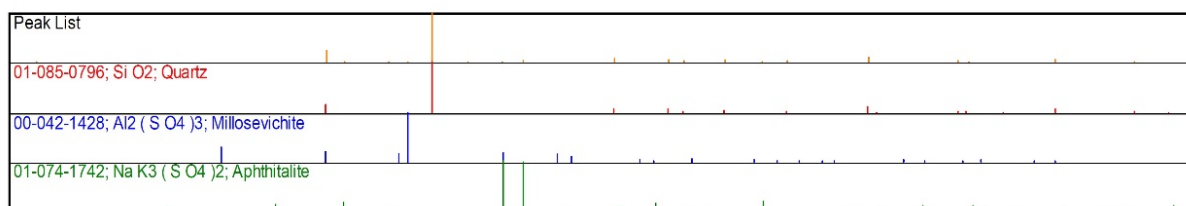
شکل ۸ نمودار گرما وزن سنجی وزنی (TGA) نمونه که دو مرحله آب‌زدایی (مرحله ۱-۰) و گوگردزدایی (مرحله ۳-۲) را نشان می‌دهد.



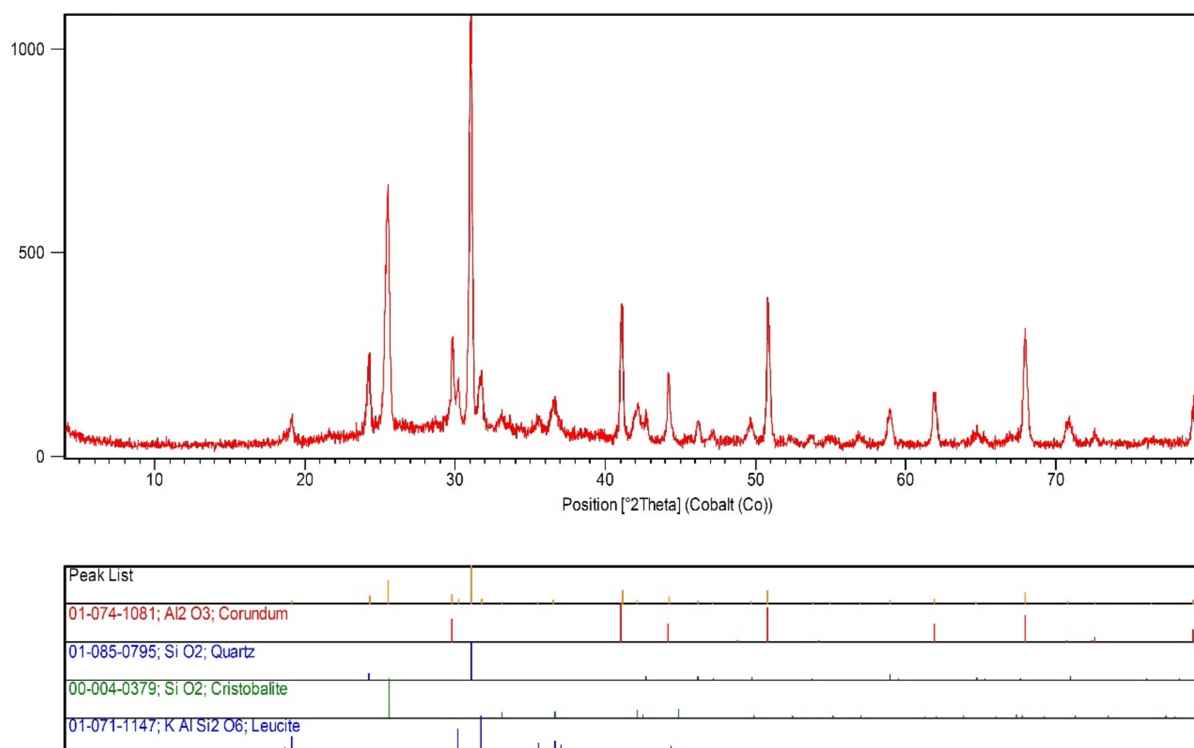


شکل ۹ طیف پراش پرتو ایکس نمونه پس از گرمادهی تا دمای ۶۵۰ درجه سانتیگرادکه باعث آب‌زدایی آلونیت شده است.





شکل ۱۰ طیف پراش پرتو ایکس نمونه پس از گرمادهی تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگرادکه باعث تشکیل فاز آفتیتالیت $NaK_3(SO_4)_2$ شده است.



شکل ۱۱ طیف پراش پرتو ایکس نمونه پس از گرمادهی تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد.

بحث

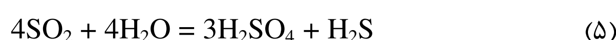
آلونیت به‌عنوان یک سنگ دیواره دگرنهاده است که اغلب سنگ‌های آتشفشانی حدواسط تا اسیدی هستند و در بیشتر کانسارهای فراگرمایی تا پورفیری تشکیل می‌شود [۲۳]. آلونیت به‌عنوان منبع جدید صنعتی برای برداشت آلومینا، سولفات پتاسیم برای کود پتاس، اسید سولفوریک و فراورده‌های متنوع دیگر شناخته می‌شود؛ از این‌رو پی‌جویی این کانسارها اهمیت بسیاری دارد [۵، ۶]. آلونیت در محیط‌های زمین‌شناسی به‌صورت درونزاد و برونزاد تشکیل می‌شود. آلونیت درونزاد در اثر صعود محلول‌های گرمابی در راستای گسل‌ها و پهنه‌های برشی تشکیل شده، درحالی‌که آلونیت برونزاد در اثر نفوذ آب باران و زیرزمینی در محیط‌های نزدیک به سطح شکل می‌گیرد [۲۴]. آلونیت همچنین می‌تواند در اثر دگرنهادی جانبی از مرکز به سمت پیرامون خود تشکیل شود [۲۵]. اکسایش نقش مهمی در تکامل محلول‌های دارای سولفات دارد، زیرا نرخ تشکیل آلونیت وابسته به گریزندگی اکسیژن جو زمین است [۲۳]. دگرسانی اسید سولفات (آلونیت و کائولینیت) توسط محلول‌های اسیدی با فعالیت بالای سولفات در شرایط اکسایشی و دمای کمتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد در اثر واکنش با سنگ‌های غنی از پتاسیم و آلومینیوم انجام می‌شود [۲۳].

در کانسار هفت صندوق و نواحی پیرامون آن، یک منطقه‌بندی در پهنه‌های دگرسانی دیده می‌شود (شکل ۲)؛ بخش‌های سیلیسی در نزدیکی توده‌های نفوذی و در ارتفاع‌ها تشکیل شده و به سمت پیرامون تبدیل به بخش‌های کوارتز-آلونیتی (آلونیت کوارتزیت) و سرانجام بخش‌های کائولینیتی با گستردگی کمتر و بخش‌های پروپیلیتی در فاصله دورتر شده است. همچنین وجود گسل‌های متعدد و پهنه‌های برشی به‌عنوان کنترل‌کننده تشکیل پهنه‌های دگرسانی نشان می‌دهد که آلونیت‌زایی در منطقه هفت‌صندوق و پیرامون آن به‌صورت درونزاد رخ داده است. از دیگر عوامل کنترل کننده دگرسانی، نقش سنگ میزبان است [۲۳]. بررسی‌های صحرایی نشان داد که در بخش‌هایی که داسیت و ریولیت به‌عنوان سنگ میزبان هستند، به‌دلیل بالا بودن مقدار فلدسپات و شیشه در ترکیب آنها، مقدار آلومینیوم و پتاسیم بالاست بوده و بخش‌های آلونیت کوارتزیتی در آنها گسترش بیشتری دارد. کائولینیتی‌شدن در سنگ میزبان آندزیتی بیشتر دیده شده است. بر پایه پژوهش‌های پیشین پیرامون کانسارهای کائولینیتی شمال‌غرب ایران نیز،

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.3.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.29]

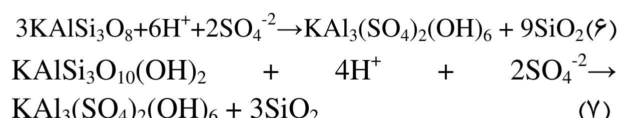
سنگ میزبان بیشتر این ذخایر از نوع آندزیت و تراکی‌آندزیت است [۱۶-۱۸]. بررسی پهنه‌های دگرسانی پیرامون کانسارهای فراگرمایی در ایران نیز نشان داده که دگرسانی آرژیلی (تشکیل کائولینیت) بیشتر با سنگ میزبان آندزیتی همراه بوده و دگرسانی آرژیلی پیشرفته (آلونیت‌زایی) بیشتر در سنگ‌های داسیتی و ریولیتی رخ داده است [۲۶-۲۸].

ترکیبات ماگمایی H_2S و SO_2 نقش مهمی را در سامانه-های ماگمایی- گرمابی برای تشکیل محیط‌های سولفاتی، به-ویژه پهنه‌های اسید-سولفات و همچنین کانی‌سازی سولفید فلزی دارند [۲۳]. در نتیجه، اسید سولفوریک می‌تواند در اثر واکنش زیر تشکیل شود [۲۵]:



$$4SO_2 + 4H_2O = 3H_2SO_4 + H_2S \quad (۵)$$

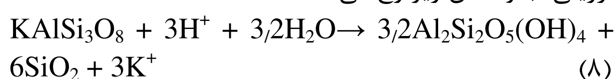
در نزدیکی سطح زمین، این واکنش به‌دلیل گریزندگی اکسیژن بالا سرعت گرفته و با کاهش دما در نزدیکی سطح زمین نیز واکنش شیمیایی برای تولید گوگرد سولفاتی و همچنین تشکیل آلونیت تسریع می‌شود [۲۵]. بنابراین گریزندگی بالای اکسیژن باعث اکسایش H_2S شده و در نتیجه تشکیل اسید سولفوریک، محیط نیز به شدت اسیدی شده است. این شرایط باعث می‌شود که فلدسپات موجود در سنگ‌های میزبان ریولیتی-داسیتی کانسار هفت صندوق ناپایدار شده و براساس واکنش‌های زیر به آلونیت تبدیل شود:



$$3KAlSi_3O_8+6H^++2SO_4^{-2} \rightarrow KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 + 9SiO_2 \quad (۶)$$

$$KAlSi_3O_{10}(OH)_2 + 4H^+ + 2SO_4^{-2} \rightarrow KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 + 3SiO_2 \quad (۷)$$

همچنین، شیشه آتشفشانی در ترکیب این سنگ‌ها نخست به کائولینیت و سریسیت تبدیل و سپس به آلونیت تبدیل می‌شود [۲۵]. براساس واکنش‌های بالا، کوارتز می‌تواند در اثر تبدیل فلدسپات به آلونیت آزاد شود. نتایج کانی‌شناسی وجود کوارتز فراوان را با آلونیت نشان داده و از این رو، نام آلونیت کوارتزیت به آن داده شده است. البته، دلیل وجود سیلیس بالا هنوز مشخص نیست که آیا این سیلیس آزاد شده از واکنش باعث تشکیل کوارتز شده و یا سیلیس به طریقی توسط کمپلکس-های مختلف از محلول‌های گرمابی به محیط افزوده شده است. تشکیل آلونیت از فلدسپات‌ها و یا کائولینیت و سریسیت در یک محیط به شدن اسیدی ممکن بوده و در منطقه هفت صندوق نیز به دلیل حجم بالای فعالیت‌های ماگمایی گسترده و کانی‌سازی فراگرمایی در ارتباط با آنها در ایالت فلزایی طارم-هشتجین امکانپذیر شده است. با نزدیک‌شدن به توده نفوذی و شرایط اسیدی‌تر ($PH<2$)، در اثر جذب بخارهای داغ اسیدی توسط آب‌های زیرزمینی و تبدیل SO_2 به اسید سولفوریک پهنه سیلیسی تشکیل می‌شود [۲۹]. در این شرایط، افزون بر عناصر قلیایی، آلومینیوم نیز از محیط خارج شده و پهنه سیلیسی به تنهایی شکل می‌گیرد [۳۰]. با کاهش حالت اسیدی در فواصل دورتر از توده نفوذی، کائولینیت و سپس بخش پروپیلیتی تشکیل می‌شود. کائولینیتی‌شدن (دگرسانی آرژیلی) با واکنش زیر رخ می‌دهد [۳۱].



$$KAlSi_3O_8 + 3H^+ + 3/2H_2O \rightarrow 3/2Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6SiO_2 + 3K^+ \quad (۸)$$

ایران در کمربند الپ-هیمالیا واقع بوده و شرایط تشکیل کانسارهای فراگرمایی-پورفیری را داراست و همچنین پی جویی این کانسارها بر اساس پهنه‌های اکتشافی امری معقول است. از این رو، یافتن پهنه‌های اسید سولفات و همچنین دگرسانی‌های آرژیلی (کائولینیت) می‌تواند در زمینه منابع صنعتی آلونیت و کائولینیت [۳۲] و نیز کانسارهای فلزی دارای اهمیت باشد [۳۳]. در بخش‌هایی از ایران به‌ویژه در منطقه مکران، همراه با فعالیت آتشفشان‌های بزمان و تفتان [۳۴]، آلونیت برونزاد نیز بخش‌های گسترده‌ای را فرا گرفته که می-تواند نگاه آکتشافی به آنها داشت.

کانسارهای آلونیت از آنجا برای تولید آلومینا و کود پتاس به ویژه در کشورهای با ذخایر آلومینیوم بوکسیت ضعیفی پی جویی آنها اهمیت چند برابر دارد کاربرد فراوانی داشته [۳۲]. بر این اساس، تجزیه گرمایی آلونیت نیز می‌تواند از روش‌های کاربردی باشد [۳۵-۳۷] که در این پژوهش بررسی شد براساس یافته های این پژوهش، آلونیت در دمای ۵۰۰ تا ۶۴۰ درجه سانتیگراد واکنش گرمازا داشته، آب از دست داده و آبزدایی شده است. مقدار افت وزن نمونه در این مرحله ۹ درصد است. طی آب‌زدایی آلونیت در فرآیند تکلیس، با شکسته شدن پیوندهای Al-OH و (Al)O-H، ترکیب $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ به ترکیب $KAl(SO4)_2$ تغییر کرده است. آلونیت در دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد گوگرد از دست داده و یا گوگردزایی در آن رخ داده است. مقدار افت وزن در این مرحله ۲۴ درصد است. در ادامه با گرمادهی نمونه تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، آلونیت تجزیه شده و آلومینا (Al_2O_3) و لوسیت ($KAlSi_2O_6$) تشکیل شده است. تشکیل لوسیت به دلیل وجود مقادیر بالای ناخالصی کوارتز همراه با کانسنگ آلونیتی بوده است. اگر نمونه کوارتز نداشته باشد، K_2O شکل

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.3.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.29]

می‌گیرد. در دماهای کمتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد، کوارتز واکنش نداشته و در دمای بالای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، فاز کریستوبالیت و لوسیت تشکیل شده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که برای تولید کود پتاس باید کانسنگ آلونیتی خالص پی‌جویی شود. البته گفتنی است که با وجود روش‌های بسیار پیشنهاد شده برای تولید آلومینا و کود پتاس از آلونیت، هنوز در ایران کارخانه‌ای برای منظور به‌ویژه در مناطقی با امکان بالای آلونیت‌زایی فلززایی چون ایالت فلززایی طارم-هشتجین ساخته نشده است و تنها از ذخایر کائولینیتی پی جویی شده استفاده اقتصادی و صنعتی می‌شود.

برداشت

دگرسانی‌های اسید-سولفاتی در اثر بخارهای جدا شده از آبگون‌های در حال جوشش غنی از کلرید وابسته به مناطق عمیق تشکیل شده است. H_2S جداشده از این آبگون‌ها در اثر فرایند جوشش با حرکت روبه بالا در سطح آب‌های زیرزمینی اکسید شده، اسید سولفوریک تشکیل داده و منجر به این دگرسانی‌ها شده است. براساس پیروی دگرسانی‌ها از روند شکستگی‌ها و ساختارهای زمین‌ساختی، همراهی قاطع با سنگ‌های آتشفشانی و آذرآواری، نبود کانی‌های آدولاریا و کلسیت، همخوانی مقدار سیلیس و آلومین سنگ‌های دگرسان با نوع گرمابی، لکه‌های باقی مانده سنگ مادر، همسایگی با توده‌های نفوذی و بسیاری شواهد دیگر، دگرسانی‌های هفت-صندوق و پیرامون آنها از نوع گرمابی است. بررسی‌های کانی-شناسی و زمین‌شناسی صحرایی نشان داد که دگرسانی اسید-سولفات (آلونیت‌زایی) در منطقه هفت‌صندوق دارای منطقه-بندی مشخص دیده شده برای سامانه‌های گرمابی است و کوارتز و آلونیت مهمترین کانی‌های تشکیل دهنده پهنه کوارتز-آلونیت و یا به‌عبارتی آلونیت کوارتزیتی هستند. ایالت فلز زایی طارم-هشتجین در شمال غرب ایران به از مناطق مهم کانی‌سازی فراگرمایی است. از آنجا که در شمال غرب ایران (پهنه اهر-ارسباران) مانند کمربند ارومیه-دختر، پهنه مکران و البرز غربی، فعالیت ماگمایی سنوزوئیک گسترش بسیاری دارد، پی جویی دگرسانی اسید-سولفات (آلونیتی‌شدن و کائولینیتی-شدن) می‌تواند خود منجر به کشف کانسارهای فراگرمایی-پورفیری شود. با توجه به اینکه تنها کارخانه تولید آلومینا از آلونیت در دنیا در جمهوری آذربایجان و نزدیک شهر گنجه است و از انباشته‌های آلونیت معدن داشکسن استفاده می‌کند، ایران نیاز بسیار به ساخت یک کارخانه تولید آلومینا، کود پتاس و همچنین اسید سولفوریک و دیگر فراورده‌های مهم از آن دارد. با توجه به گسترش بسیار آلونیت در ایران، می‌توان آلومینا را از این منابع به روش تجزیه گرمایی و یا روش‌های مرسوم و کاربردی دیگر تولید کرد. در روش‌های آب فلز کاری، نخست آلونیت تکلیس شده و به نمک پتاسیم محلول (K_2SO_4) و نمک‌های آلومینا تبدیل می‌گردد. سپس و با عملیات فروشویی و پالایش، پتاسیم از نمک‌های آلومینا شده و طی گوگرددهی در مرحله بعد آلومینا تشکیل می شود. از فرآیندهای تجزیه آلونیت می‌توان برای تفسیر مسائل زمین-شناسی نیز استفاده کرد.

واپاشی کانی‌های آلونیت از نتایج دیگر مهمی این پژوهش نقش گرما در سرزمین‌های دگرگونی، و تشکیل آلومینا یا یاقوت است. از این رو، شناسایی سرزمین‌های دگرگونی در بردارنده ترکیب‌های اولیه آلونیت و آلومینوسیلیکات، می‌تواند برای پی-جویی سنگ‌های قیمتی یاقوت مفید باشد.

مراجع

[1] Molina A.Z., Soto J.A., Rosale M.M., Toledo R.R., *"Ammonium Alunite and Basic Aluminum Sulfate: Effect of Precipitant Agent", International Journal of Materials Science and Applications 4 (2015) 96–100.*

[2] Becerril J.J., Sosa I.G., Rivero I.A., *"Synthesis of basic aluminum sulfate assisted by microwave heating",* Ceramics International 37 (2011) 3627–3630.

[3] Frost R.L., Wills R.A., Weier M.L., Martens W., Kloprogge J.T., *"A Raman spectroscopic study of alunites", Journal of Molecular Structure 785 (2006) 123–132.*

[4] Bayliss P., Kolitsch U., Nicke E.H., Pring A., *"Alunite supergroup: recommended nomenclature", Mineralogical Magazine 74 (2010) 919–927.*

[5] Altaner S.P., Fitzpatrick J.J., Krohn M.D., Brethke P.M., Hayba D.O., Goss J.A., Brown Z.A., *"Ammonium in alunites",* American Mineralogist 73 (1988) 145–152.

[6] Zhong Y., Gao J., Meng L Guo L., *"Phase transformation and non-isothermal kinetics studies on thermal decomposition of alunite",* Journal of Alloys and Compounds 710 (2017) 182–190.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.3.7]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.29]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.3.7]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.29]

[16] Alipour V., Abedini A., Alipour S., *"Mineralogy and geochemistry of the Avin kaolin deposit, northeast of Mianeh, East-Azarbaidjan Province, NW Iran",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 28 (2020) 633–644.

[17] Abedini A., *"Mineralogy and geochemistry of the Hizeh-Jan kaolin deposit, northwest of Varzegan, East-Azarbaidjan Province, NW Iran (in Persian)",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2016) 647-660.

[18] Abedini A., *"The mineralogical and geochemical control on distribution and mobilization of trace and rare earth elements during development of argillic alteration zone: A case study from northeast of Kharvana, NW Iran",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 353–366.

[19] Mahabadi S.A., Fonoudi M., *"Geological map of the Takestan at the scale 1/100000",* Geological Survey of Iran, 1993.

[21] Aghajani S., Emami M.H., Lotfi M., Gholizadeh K., Ghasemi Siani M., *"Source of polymetal epithermal veins at Nikuyeh district (West of Qazvin) based on mineralogy, alteration and fluid inclusion studies",* Scientific Quarterly Journal, Geosciences 25 (2016) 157–168.

[21] Aghajani S., Ghasemi Siani, M., Emami, M.H., Lotfi, M., Gholizadeh, K., *"Petrography, geochemistry, magmatic evolution and tectenomagmatic setting of igneous rocks associated with Nikuyeh epithermal mineralization (west of Qazvin)",* Kharazmi Journal of Earth Science 6 (1) (2020) 1–20.

[22] Todor D.N., *"Thermal analysis of minerals",* Abacus Press Tunbridge Wells, Kent, England, 1976, Chp. 5, 99–110.

[23] Hedenquist J.W, Arribas A., Gonzalez-Urien E., *"Exploration for epithermal gold deposits",* Society of Economic Geology 13 (2000) 245–277.

[24] Vdovets A.Z., *"Epochs of alunite formation in the Earths history, Dokl",* Earth Science 358 (1998) 26–29.

[25] Heald P., Foley N.K., Hayba D.O., *"Comparative anatomy of volcanic-hosted*

[7] Dill H.G., *"The geology of aluminum phosphate and sulphates of the alunite group minerals: A review",* Earth Science Review 53 (2001) 35–93.

[8] Long D., Fegan N.E., McKee G.D., Lyons W.B., Hines M.E., *"Formation of alunite, jarosite and hydrous iron oxides in a hypersaline system: Lake Tyrrell, Victoria, Australia",* Chemical Geology 96 (1992) 183–202.

[9] Taghiyev I., Tagijev E., Agajeva L., *"Cost Effective Technology of Alunite Ore Processing",* International Journal of Chemistry 11 (2019) 36, DOI: 10.5539/ijc.v11n1p36.

[10] Hosseini M., *"Petrology of alunite-bearing argillasied rocks in volcanic suits and economic significance of alunites(an example Tarom NW. of Iran)",* Ph.D thesis, Moscow State, University, 202 p (1997).

[11] *Ooroji H., Calagari A.A., Ferdowsi R., Siahcheshm K., "Mineralogy and geochemistry characterizations of Kojnagh Kaolinite and alunite, NW Meshkinshahr, Ardabil Province",* Journal of Advanced Applied Geology 10 (2014) 19–32.

[12] Ghasemi Siani M., Lentz D.R., Nazarian M., *"Geochemistry of igneous rocks associated with mineral deposits in the Tarom-Hashtjin metallogenic province, NW Iran: an analysis of the controls on epithermal and related porphyry-style mineralization",* Ore Geology Reviews 126, 103753, 2020. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103753.

[13] Kowsari A., *"Evaluation of Geochemical Anomalies north of Astamal (northwest of East Azerbaijan)",* Geological and Mineral Exploration Survey of Iran, Tehran, 1996, 98p.

[14] Hadizadeh *H., Calagari A., Abedini A., "Mineralogy, type, and metallogenic potential of alteration zones in Barandagh quadrangle, NE Zandjan, Iran",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 14 (1) (2006) 27–42.

[15] Hajalilo B., *"Tertiary metallogeny of western Alborz-Azerbaijan (Mianeh), in particular Hashtjin district",* Ph.D. Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 2000, 298p.

epithermal deposite: acid-sulfate and adularia-sericite type", Economic Geology 82 (1987) 1–26.

[26] Mehrabi, B., Tale Fazel E., Ghasemi Siani M., Eghbali M.A., *"Investigation on mineralization and genetic model of Gulojeh Cu-Au vein deposit (north of Zanjan), using mineralogical, geochemical and fluid inclusion data",* Journal of Science 35 (4), 185–199.

[27] Mehrabi B., Ghasemi Siani M., *"Mineralogy and economic geology of Cheshmeh Hafez polymetal deposit, Semnan Province, Iran",*Journal of Economic Geology 2 (1), (2010) 1–20.

[28] Tale Fazel E., Mehrabi, B., Ghasemi Siani M., *"Epithermal systems of the Torud–Chah Shirin district, northern Iran: Ore-fluid evolution and geodynamic setting",* Ore Geology Reviews 109 (2019) 253–275.

[29] Hedenqusit J.W., Arribas A., Reynolds J.R., *"Evolution of an intrusion-contered hydrothermal system: Far southeast lepanto porphyry and Epithermal Cu-Au Deposite, Philipines",* Economic Geology 91 (1998) 373–404.

[30] Storr M., Koster H.M., Kromer H., Hilz M., *"Minerale der Crandallit-Reihe im Kaolin von Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz",* Zeitschrift für Geologische Wissenschaften 19 (1991) 677–683.

[31] Montoya J.W., Homely J.J., *"Activity relations and stabiles in alkali feldespar and mica alteration re actions",* Economic Geology 70 (1975) 577–594.

[32] Dill H.G., Bosse H.R., Kassbohm J., *"Mineralogical and chemical studies of volcanic relate argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Western Salvador)",* Economic Geology 95 (2000) 517–538.

[33] Cunningham C.G., Rye R.O., Steven T.A., Mehnert H.H., *"Origins and exploration significance of replacement and vein-type alunite deposits in the Marysvale volcanic field, West Central Utah",* Economic Geology 79 (1984) 50–71.

[34] Najaran M., Mehrabi, B., Ghasemi Siani M., *"Mineralogy, hydrothermal alteration, fluid inclusion, and O–H stable isotopes of the Siah Jangal-Sar Kahno epithermal gold deposit, SE Iran",* Ore Geology Review 125, 103689, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103689.

[35] Apte N.G., Kiran E., Chernosky J.V., *"Thermal decomposition of aluminium-bearing compounds",* Journal of Thermal Analysis 34 (1988) 975–981.

[36] Kato E., Daimon K., Nanbu M., *"Decomposition of two aluminiumsulphates and characterization of the resultant aluminas",* Journal of American Ceramic Society 64 (1981) 436–443.

[37] Sugita S., Contreras C., Juárez H., Aguilera A., Serrato J., *"Homogeneous Precipitation and Phase Transformation of Mullite Ceramic Precursor",* International Journal of Inorganic Materials 3 (2001) 625–632.